

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

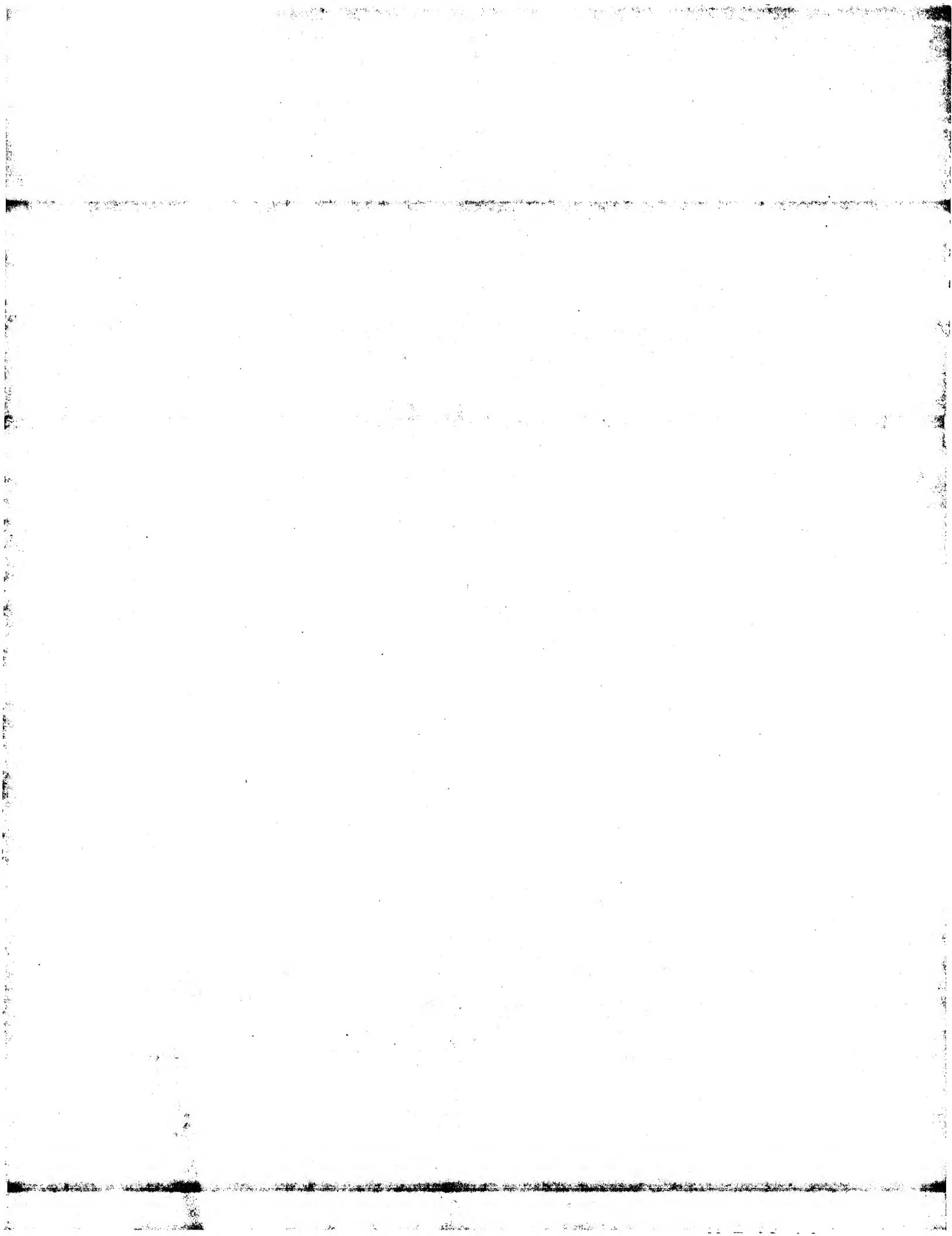
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl'

C09K 11/07

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99118700.8

[43]公开日 2000年3月1日

[11]公开号 CN 1245822A

[22]申请日 1999.9.5 [21]申请号 99118700.8

[71]申请人 吉林大学

地址 130023 吉林省长春市解放大路 119 号

[72]发明人 王 悅 吴 英 李艳芹

刘 宇 陆 丹 沈家骢

[74]专利代理机构 吉林大学专利事务所

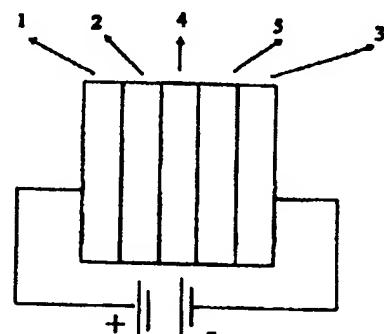
代理人 张凯军 武艳茹

权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 萍基-吡啶或其衍生物的金属配合物和它们作为电致发光材料的应用

[57]摘要

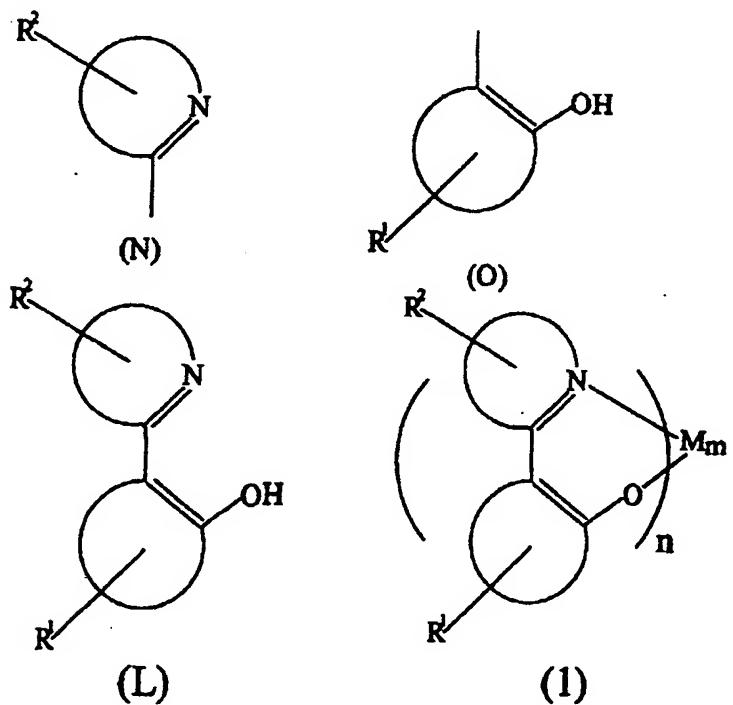
本发明的目的是提供一系列的新型电致发光材料：萍基-吡啶及萍基-吡啶衍生物的金属配合物。这些材料适用于制备有机电致发光器件。本发明制备的有机电致发光器件由正极[由玻璃衬底(1)和 ITO(2)组成]、负极(3)以及正负极之间的载流子传输层(4)和发光层(5)构成。发光层材料主要由本发明所涉及的化合物构成。本发明化合物具有制备工艺简单、制成的发光器件发光效率高、开启电压低、寿命长等优点。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 通式 (1) 所示的有机配位体为酚基-吡啶及其衍生物的金属配合物,



其中式 (O) 代表以苯酚基为基本结构骨架的芳香单环、多环、稠环、杂环体系;

式 (N) 代表以吡啶基团为基本结构骨架的单环、多环、稠环、杂环体系;

R^1 和 R^2 可以相同或不同, 为 H、F、Cl、Br、CN、 NO_2 、 NH_2 、 NHR (R 为 C_{1-10} 烷基或芳香环、 $O-R_3$ (O 为氧、 R_3 为烷基 C_{1-10})、 Ar (Ar 芳香环或芳香杂环)、 NR_1R_2 (R_1 、 R_2 为烷基或芳香环, R_1 、 R_2 可以相同或不同));

式 (L) 代表由苯酚基衍生物和吡啶基衍生物通过单键相连而形成的双齿或多齿螯合配体, 配位原子为氧和氮;

式 (1) 中, M 为一价, 二价或三价金属原子, 如碱金属、 Zn^{2+} 、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 等; $n=1-8$, $m=1-4$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物 (1), 其特征在于: 形成配体 (L) 的酚基 (O) 及吡啶基 (N) 均为芳香单环结构。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物 (1), 其特征在于酚基吡啶及其衍生物配体与一个中心金属离子配位形成单核配合物, 对应于 $m=1$ 的情形。

4. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的化合物 (1), 可用于制备发蓝光、红光、黄光、橙光、白光的电致发光器件。

酚基-吡啶及其衍生物的金属配合物和它们作为电致发光材料的应用

有机电致发光现象被发现已有三十多年时间，1987年以前，由于有机电致发光器件的巨大缺陷（开启电压>200V），限制了其应用。近十年来由于材料及器件工艺的不断突破，使有机电致发光已达到或接近实用化阶段。

1965年Gurnee等首次发表了关于有机电致发光器件的专利（U. S. Pat. No. 3, 172, 862; 3, 173, 050）。1973年Dresner也发表了有机电致发光器件方面的专利（U. S. Pat. No. 3, 170, 167）。在这些发明中多芳环有机化合物如意，四并苯，五并苯等被用于有机电致发光材料。早期的器件主要结构特征为单层结构，有机发光层的厚度大于1mm，器件的开启电压在200V以上。

80年代美国Kodak公司的Tang等首先发现超薄多层器件结构，使器件的开启电压大大降低（U. S. Pat. No. 4, 356, 429）。其器件的基本特征是以导电玻璃为衬底，先蒸镀上一层空穴注入层（100nm），同时也是传输层，然后旋涂上一层电子传输层，同时也是发光层，最后镀上一层金属作为负极，该器件开启电压为20V，亮度为5cd/m²。之后Kodak公司VanSlyke等采用芳香多胺为空穴传输材料进行器件制备，使器件性能大大提高，亮度可达340cd/m²。

美国Kodak公司的VanSlyke和Tang首次发现Alq₃（8-羟基喹啉铝）具有良好的电致发光性能以后，人们相继用8-羟基喹啉及衍生物与Al³⁺，Zn²⁺，Ga³⁺，Be²⁺等合成出了一系列电致发光材料，这些材料大部分发黄绿光，有些发蓝光（见U. S. Pat. No. 4, 720, 432; U. S. Pat. No. 4, 539, 507; C. W. Tang, S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913; U. S. Pat. No. 5, 151, 629; Hamada, Jpn. J. Appl. Phys., Part2., 1992, 32, L 514; Matsumura, Jpn. J. Appl. Phys., 1996, 35, 5357; Burrows, J. Appys., 1996, 79, 7991）。日本Sanyo公司的Sano等在U. S. Pat. 5, 432, 014中用西佛碱-锌配合物作为发光层制备了蓝光器件。值得注意的是日本Sanyo公司的Hamada等合成出10-羟基苯并喹啉化合物，其电致发光性能超过了Alq₃（Hamada等Chem. Lett., 1993, 905）。

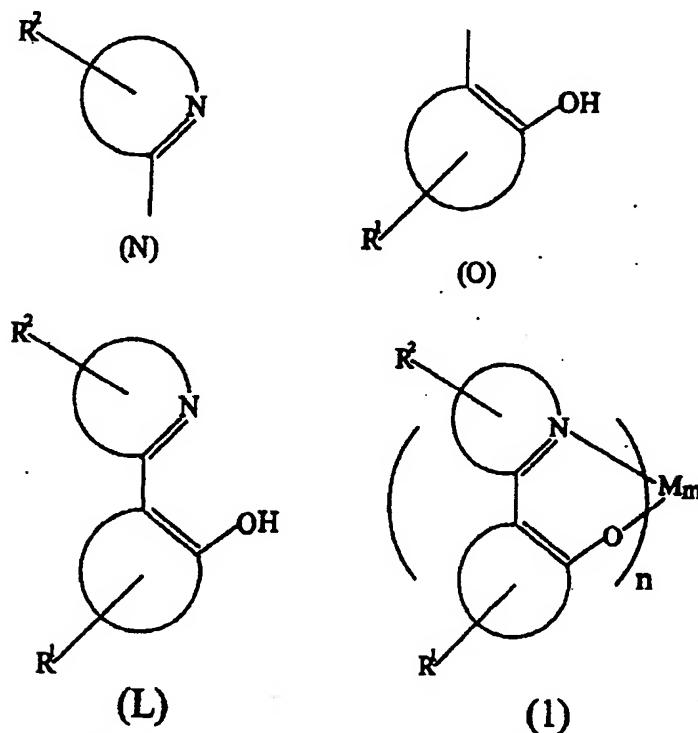
由于一些性能优良的电致发光材料的发现及器件结构的不断优化，使有机电致发光已取得了一些突破性进展。（见U. S. Pat. Nos. 5, 151, 629; 5, 150, 006; 5, 141, 671; 5, 073, 446; 5, 061, 569; 5, 059, 862; 5, 059, 861; 5, 047, 687; 4, 950, 950; 5, 104, 740; 5, 227, 252; 5, 256, 945; 5, 069, 975; 5, 122, 711; 5, 554, 450; 5, 683, 823; 5, 593, 788; 5, 645, 948; 5, 451, 343; 5,

623, 080; 5, 395, 862)。无论是小分子电致发光器件还是聚合物电致发光器件的效率都可达到数 lm/w. 在 100cd/m² 亮度下, 半寿命可达 1 万小时以上。

总体而言, 综合性能优良的电致发光材料仍然很少, 尤其是蓝光和红光材料更少, 这对于有机电致发光的全色显示及最后工业化是一个障碍。因此开发性能优良的电致发光材料非常重要。

本发明的目的是, 提供一些可以发蓝光、红光、黄光等的新型电致发光材料, 这些材料适应于电致发光器件的制备。

经研究发现, 由酚基-吡啶及其衍生物同一些金属形成的配合物具有良好的电致发光特性。本发明的对象是式 (1) 的化合物:



其中式 (O) 代表以苯酚基为基本结构骨架的芳香单环、多环、稠环、杂环体系。

其中式 (N) 代表以吡啶基团为基本结构骨架的单环、多环、稠环、杂环体系。

R¹ 和 R² 可以相同或不同, 为 H、F、Cl、Br、CN、NO₂、NH₂、NHR (R 为 C₁₋₁₀ 烷基或芳香环)、O-R₃ (O 为氧、R₃ 为烷基 C₁₋₁₀)、Ar (Ar 芳香环或芳香杂环)、NR₁R₂ (R₁、R₂ 为烷基或芳香环, R₁、R₂ 可以相同或不同)。

其中式 (L) 代表由苯酚基衍生物 (O) 和吡啶基衍生物 (N) 通过单键相连而形成

说 明 书

的双齿或多齿螯合配体，配位原子为氧和氮。

式(1)中，M为一价，二价或三价金属原子，如碱金属、 Zn^{2+} 、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 等， $n=1-8, m=1-4$ 。

当 $m>1$ 时，对应多核配合物的情形，每两个金属离子由O、S，或Cl桥连在一起，每个金属离子同1-3个配体(L)形成双核或多核配合物。

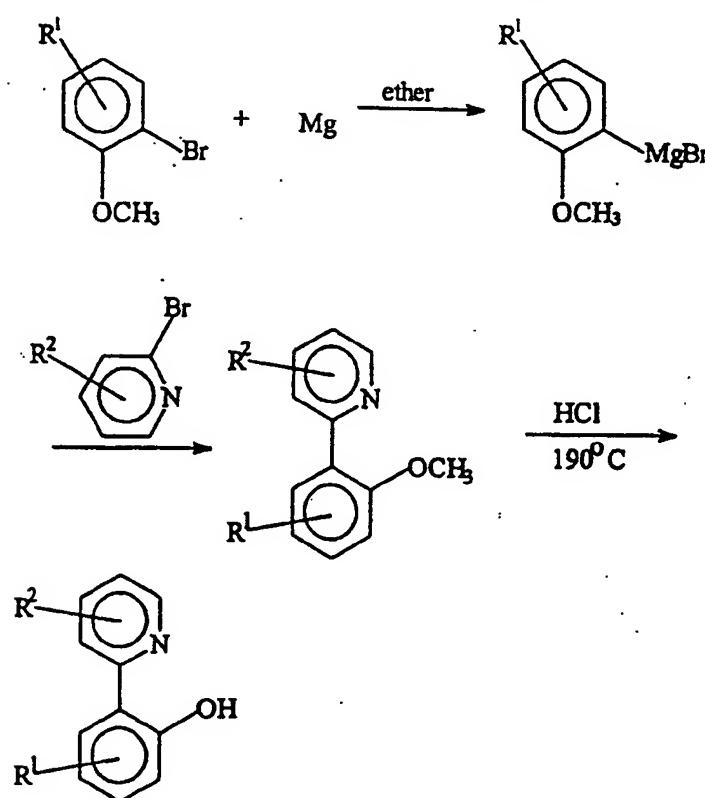
本发明式(1)为由(L)和金属离子形成的配合物。按本发明式(1)的化合物适用于制备获得蓝色，黄色，橙色的电致发光器件，同时，本发明式(1)化合物与其它红光材料如红荧烯掺杂(红荧烯5%)，可制备红光器件。与 Alq_3 (30%—50%)、红荧烯(5%)掺杂在一起可制备白光器件。

按本发明配合物其中的优点是成膜性质好，发光效率高。

本发明配合物的配体(L)可按文献上已知类似的方法进行合成(见L. Daczmark, R. Balicki, J. Lipkowski, P. Boronicz, A. Grabowska, J. Chem. Soc. Perkin Trans. Z, 1994, 1603; R. A. Abramovitch, S. Kato, G. M. Singer, J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 3074)。

为制备2-(2-羟基苯基)-吡啶或其衍生物按如下反应模式1进行：

反应模式1：

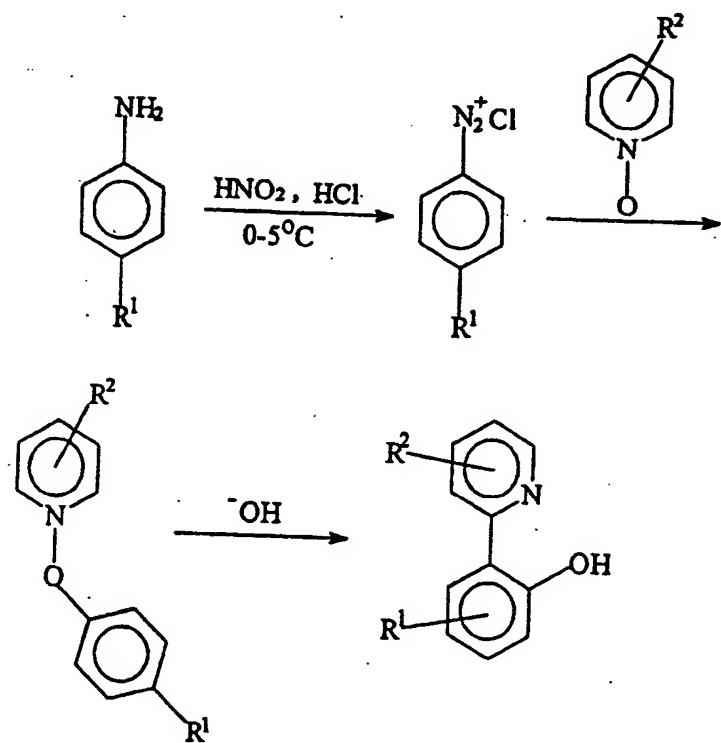


基
R₂
或

说 明 书

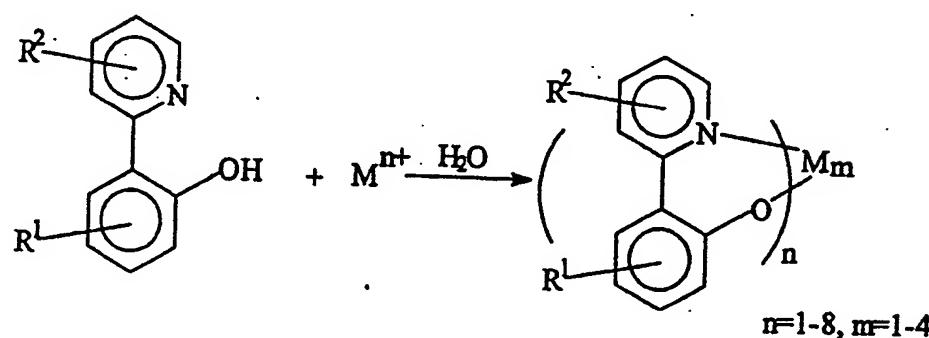
反应模式 1 适合于式 (L) 所有的取代情况，对于 R^1 为强吸电子集团，如 NO_2 , CN , CO_2 等可以用反应模式 2 合成 2-(2-羟基苯基)-吡啶衍生物。

反应模式 2:



2-(2-羟基苯基)-吡啶或其衍生物的配合物可按反应模式 3 进行。

反应模式 3:



上述反应模式 1、2、3 仅以酚基 (O) 和吡啶基 (N) 为单环的情况为例，其它芳香多环、稠环、杂环体系的合成方法与反应条件类似。此类化合物均具有优良的电致发光特性，

说 明 书

可广泛地应用于电致发光器件中。

(L) 为骨架结构是由吡啶或吡啶衍生物与苯酚基或苯酚基衍生物由单键相连的双齿或多齿整合配体，本发明式 (1) 为由式 (L) 化合物与金属反应生成的配合物。

按反应模式 1，合成式 (L) 化合物采用的原料为 2-溴-苯甲醚或其衍生物和 2-溴-吡啶或其衍生物。由于反应中间体对氧和水比较敏感，因此整个反应过程中，反应体系要用氮气保护，否则反应不发生或产率极低。制备式 (L) 化合物首先将 2-溴-苯甲醚或其衍生物与金属 Mg 反应制成格氏试剂，此格氏试剂继续与 2-溴-吡啶或其衍生物发生偶联反应生成吡啶或其衍生物与苯甲醚或其衍生物的偶联产物，该产物在强酸条件下脱甲基生成目标产物式 (L) 化合物，粗产物经柱层析纯化可得纯度很高 (98%) 的产物 (L)。该反应过程适于制备所有取代情况的式 (L) 化合物。

如果式 (L) 中的苯酚基或其衍生物带有强吸电子取代基 (如：NO₂、NC、CF₃) 时，可按反应模式 2 制备目标化合物。首先将对硝基苯胺或其衍生物 (对腈基苯胺或其衍生物、对三氟甲基苯胺或其衍生物均可) 与亚硝酸钠在酸性条件下反应制备硝基苯重氮盐，该重氮盐与吡啶氮氧化物在乙腈中偶联，偶联产物在碱性条件下异构化生成苯酚基带有强吸电子取代基的式 (L) 化合物。反应模式 2 的优点是反应过程无须用惰性气体保护，因为反应中间体对氧或水不敏感，其局限性在于只能制备苯酚基或其衍生物带有强吸电子取代基的式 (L) 化合物。

发明式 (1) 化合物的合成一般方法是，按反应模式 3 在甲醇、二氯甲烷或水溶液中，使 BeSO₄、GaCl₃、ZnCl₂、BF₃、MgSO₄、Al₂(SO₄)₃ 等与式 (L) 配体在碱性条件下室温反应，即可生成式 (1) 化合物。具体实验条件见实例。

本发明的化合物可以作为电致发光材料制备电致发光器件，尤其可用于电致发光器件的活性层。所谓活性层就是将其置于电场中会有可见光发出的有机薄膜层。

因此本发明的对象也是本发明的式 (1) 化合物作为电致发光材料的应用以及含有式 (1) 化合物的混合物作为电致发光材料的应用。

通过电致发光光谱、亮度、电流/电压特性分析方法测试，应用本发明式 (1) 化合物的电致发光器件其特性如下：开启电压 (5V，亮度可达到 100cd/m²-3000cd/m²，发光效率可达 0.2-3lm/w，器件寿命可达 500 小时以上。由此可见，本发明式 (1) 的化合物合成方法简单、提纯方便、应用于电致发光材料具有开启电压低、亮度高、发光效率高、寿命长等特点。

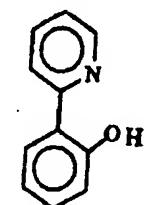
说 明 书

现结合附图来说明本发明式(1)化合物在电致发光器件中的应用。本发明的对象可用于制备带有一个或多个活性层的电致发光器件，而且这些活性层中至少一层含有一种或多种本发明的化合物。活性层可以是一个光发射层和/或一迁移层和/或一电荷注射层。此类发光器件的基本结构如图1所示，该图为一双层结构的电致发光器件，其由附着在透光玻璃1上的ITO(氧化铟锡)导电层(正极)2和金属(Al, Mg:Ag合金, Ca, Na, K)层(副极)3以及夹在两极之间的两个活性层构成，这两个活性层分别由空穴传输材料(如TPD)4和发光材料同时也是电子传输材料5构成。空穴和电子分别从正副两极注入，分别在空穴传输层和电子传输层(也是发光层)中传输，在两层的界面附近区域电子和空穴复合，并产生激子，激子通过辐射跃迁回到基态，就有光发出。这种发射光的颜色可通过更换作为发光层应用的化合物加以改变。在电致发光层和阴极之间可附加装入一层电子注射层和/或电子迁移层，电致发光层和阳极之间可装入一层孔穴注射层和/或孔穴迁移层。

这些电致发光装置可应用作自身发光的指示元件如信号灯、字母数字显示器、指示牌、光电偶合器上、平板显示器中的应用。

下面通过实例来进一步阐明本发明化合物的制备及应用，而不是要用这些实例来限制本发明。

实例1：PPH的合成



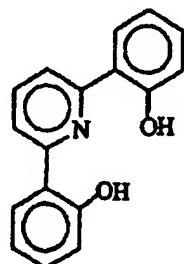
(PPH)

在氮气保护下，用30mL THF(四氢呋喃)作溶剂，6.74g(36mmol)2-溴苯甲醛和过量(>36mmol)镁条反应，即可得2-溴苯甲醛的格氏试剂，将格氏试剂滴加到5.7g(36mmol)2-溴吡啶四氢呋喃中，反应混合物在室温下搅拌过夜(12小时)。加入10mL3M的NH₄Cl水溶液后，用12mL浓盐酸酸化，然后旋转蒸发除去THF。留下的水层用KOH中和至中性，用CH₂Cl₂(20mL)萃取三次，有机层为黄褐色，用无水Na₂SO₄干燥过夜，旋转蒸发除去CH₂Cl₂，得到黄褐色油状物为2-(2-苯甲醛)吡啶。将2-(2-苯甲醛)吡啶放

说 湖 南 省

在 50ml 浓盐酸中，并封入耐压玻璃管中，在氮气保护下 190°C 加热 3 小时，然后在混合物中加入 50ml 水，再用 KOH 溶剂中和至中性，用 CH_2Cl_2 (3×20ml) 萃取粗产物，无水 MgSO_4 干燥，旋转蒸发除去溶剂得到紫红色粘稠溶液，粘稠溶液用硅胶柱层析提纯，纯 CHCl_3 为洗脱液，得到黄色粘稠溶液，用冰水冷却得到淡黄色固体 4.1 克，产率 66%。质谱实验显示分子离子峰：171。元素分析实验结果：按分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}$ 计算值：C: 77.2%，H: 5.3%，N: 8.2%；实验值：C: 77.8%，H: 5.0%，N: 7.9%。

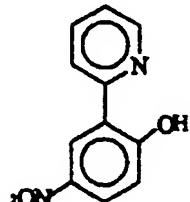
实例 2：DPPH 的合成



(DPPH)

在氮气保护下，用 30 ml THF 作溶剂，8.5g (45mmol) 2-溴苯甲醚和过量 (>45mmol) 镁条反应，即可得 2-溴苯甲醚的格氏试剂，将格氏试剂滴加到 11.3 g(45mmol) 2, 6-二溴吡啶四氢呋喃溶液中，反应混合物在室温下搅拌过夜 (12 小时)。加入 10 ml 3M 的 NH_4Cl 水溶液后，用 13 ml 浓盐酸酸化，然后旋转蒸发除去溶剂中的 THF。留下的水层用 KOH 中和至中性，用 CH_2Cl_2 (3×20ml) 萃取三次，有机层为黄褐色，用无水 Na_2SO_4 干燥过夜，旋转蒸发除去 CH_2Cl_2 ，得到黄褐色油状物。将上述产物置于 50 ml 浓盐酸中，并封入耐压玻璃管中，氮气保护下 190°C 加热 3 小时，然后在混合物中加入 40ml 水，再用 KOH 溶剂中和至中性，用 CH_2Cl_2 (3×20ml) 萃取粗产物，无水 MgSO_4 干燥，旋转蒸发除去溶剂得到紫红色粘稠溶液，粘稠溶液用硅胶色谱柱提纯，纯 CHCl_3 为洗脱液，得到黄色粘稠溶液，用冷水冷却得到淡黄色固体 7.3 克，产率 62%。质谱显示分子离子峰：263。元素分析，按分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ 计算值：C: 77.6%，H: 4.9%，N: 5.3%；实验值：C: 76.9%，H: 5.7%，N: 4.6%。

实例 3： NO_2PPH 的合成：



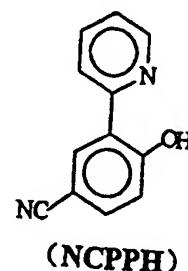
(NO_2PPH)

说 明 书

将 40g 吡啶与 300ml 的冰乙酸混合，搅拌下滴入 50ml 35% 的过氧化氢，加热至 80°C，三小时后补加 35ml 过氧化氢，保持九小时，反应后旋转蒸发浓缩至 100ml，加入 100ml 水，再旋转蒸发浓缩至 50 ml，残留物以无水 Na_2CO_3 调至碱性 (PH=13)，以 250ml 氯仿萃取，有机相经无水 Na_2SO_4 干燥后以旋转蒸发器蒸干，得乳黄色吡啶氮氧化物固体 25g。将 35g 的 4-硝基苯胺溶于 50ml 氟硼酸当中，置于冰水中，控温在 5°C 以下，将 16g 亚硝酸钠溶于 10ml 水中，加入氟硼酸体系中，此过程需搅拌，保持两个小时将所得沉淀滤出，以乙醇洗涤数次得 4-硝基苯重氮盐黄色晶体。

将 3.5 g(37 mmol) 吡啶氮氧化物及 8.73g(37 mmol) 4-硝基重氮盐分别溶于 25 ml 乙腈当中，在 50°C 下混合，搅拌反应 2 小时，有深色固体生成，即为吡啶氮氧化物和硝基重氮盐的偶连产物，过滤分离出固体，并用乙腈洗三次，空气中干燥。将 2.0g 该偶连物溶于 25ml 热乙腈中 (60°C)，搅拌下逐滴加入 2 ml 三乙胺，待出现沉淀后，将沉淀滤出，得 4.8g NO_2PPH 淡黄色针状晶体，产率 60%。质谱显示分子离子峰：216。元素分析，按分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ 计算值：C: 61.1%，H: 3.7%，N: 13.0%；实验值：C: 60.9%，H: 4.1%，N: 13.7%。

实例 4: NCPPH 的合成



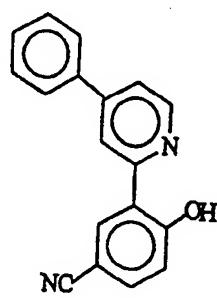
将 35g 的 4-腈基苯胺溶于 50ml 氟硼酸当中，置于冰水中，控温在 5°C 以下，将 16g 亚硝酸钠溶于 10ml 水中，加入到氟硼酸体系中，此过程需搅拌，保持两个小时将所得沉淀滤出，以乙醇洗涤数次得 4-腈基苯重氮盐黄色晶体。

将 3.5 g(37 mmol) 吡啶氮氧化物及对 8.0g(37 mmol)4-腈基重氮盐分别溶于 25 ml 乙腈当中，在 50°C 下混合，搅拌反应 2 小时，得深色固体吡啶氮氧化物和硝基重氮盐的偶连产物。将 2.0g 该偶连物溶于 20 ml 热乙腈 (60°C) 中，搅拌下逐滴加入 2 ml 三乙胺，待出现沉淀后，将沉淀滤出，得 3.6g NCPPH 淡黄色针状晶体，产率 50%，质谱显示分子离

说 明 书

子峰: 196。元素分析, 按分子式 $C_{12}H_8N_2O$ 计算值: C: 73.5%, H: 4.1%, N: 14.3%; 实验值: C: 72.9%, H: 4.2%, N: 14.6%。

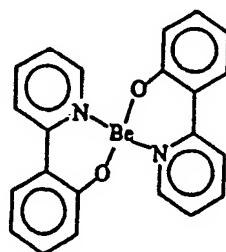
实例 5: PNPPH 的合成



(PNPPH)

将 40g 4-苯基吡啶与 300ml 的冰乙酸混合, 搅拌下滴入 50ml 35% 的过氧化氢, 加热至 70-80°C, 三小时后补加 35ml 过氧化氢, 保持九小时, 反应后旋转蒸发浓缩至 100ml 左右, 加入 100ml 水, 再旋转蒸发浓缩至 50ml, 残留物以无水 Na_2CO_3 调至碱性, $PH=13$, 以 250ml 氯仿萃取, 有机相经无水 Na_2SO_4 干燥后以旋转蒸发器蒸干, 得乳黄色 4-苯基吡啶氮氧化物固体 21g。将 6.3 g(37 mmol) 4-苯基吡啶氮氧化物及 8.0g(37 mmol)4-腈基苯重氮盐分别溶于 25 ml 乙腈当中, 在 50 °C 下混合, 搅拌反应 2 小时, 得深色固体吡啶氮氧化物和硝基重氮盐的偶连产物, 将 2.0g 该偶连物溶于 30ml 热乙腈中 (50 °C), 搅拌下逐滴加入 2.5ml 三乙胺, 待出现沉淀后, 将沉淀滤出, 得 NCPPH 黄色针状晶体 1.2g, 产率 60%。质谱显示分子离子峰: 272。元素分析, 按分子式 $C_{18}H_{12}N_2O$ 计算值: C: 79.4%, H: 4.4%, N: 10.3%; 实验值: C: 79.9%, H: 4.1%, N: 10.9%。

实例 6: BePP₂ 的合成



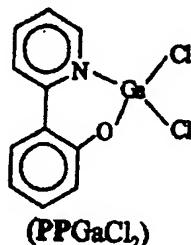
(BePP₂)

2.6g (14 mmol) $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ 加入到 20ml 乙醇中, 5g(28 mmol) PPH 配体溶于 20ml 乙醇中, 将上述两种溶液混合, 加入少量 $NaOH$, 使反应混合液的 PH 值为 15, 室温搅拌 2 小时, 有淡黄色沉淀生成, 滤出沉淀, 用乙醇洗三次 (3×30ml), 再用乙醚洗三次 (3×20ml), 空气中干燥, 经升华提纯后得产品 4.2g, 产率 85%。质谱显示分子离子峰: 349。

说 明 书

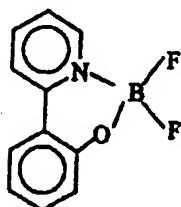
元素分析, 按分子式 $C_{22}H_{16}N_2O_2Be$ 计算值: C: 75.6%, H: 4.6%, N: 8.0%; 实验值: C: 76.1%, H: 4.8%, N: 7.7%。

实例 7: PPGaCl₂ 的合成



2.5g (14.2 mmol) GaCl₃ 加入到 20ml 四氢呋喃中, 2.4g (14.2mmol) PPH 配体溶于 10ml 四氢呋喃中, 将上述两种溶液混合, 室温搅拌 5 小时, 旋转蒸发出去溶剂, 得到淡黄色固体, 用乙醚 (3×30ml) 洗三次, 空气中干燥, 经升华提纯后得产品 3.4g, 产率 78%。质谱显示分子离子峰: 311。元素分析, 按分子式 $C_{11}H_9NOCl_2Ga$ 计算值: C: 42.4%, H: 2.6%, N: 4.5%; 实验值: C: 41.6%, H: 2.2%, N: 5.1%。

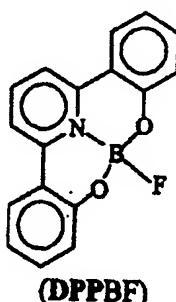
实例 8: PPBF₂ 的合成



(PPBF₂)

2.1g (14.0 mmol)BF₃·O(C₂H₅)₂ 和 2.4g (14.2mmol) PPH 配体溶于入到 30ml 四氢呋喃中, 回流搅拌 5 小时, 旋转蒸发出去溶剂, 得到淡黄色固体, 用乙醚洗三次 (3×30ml), 空气中干燥, 经升华提纯后得产品 4.4g, 产率 82%。质谱显示分子离子峰: 219。元素分析, 按分子式 $C_{11}H_9NOF_2B$ 计算值: C: 60.3%, H: 3.6%, N: 6.4%; 实验值: C: 59.6%, H: 3.2%, N: 6.7%。

实例 9: DPPBF 的合成

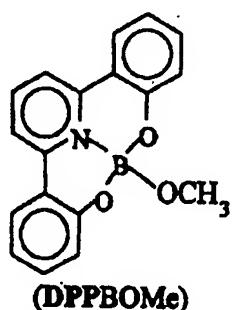


(DPPBF)

说 明 书

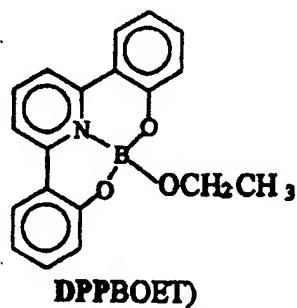
4.3g (30.0 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 和 7.9g (30.0mmol) DPPH 配体溶于入到 30ml CHCl_3 中，回流搅拌 2 小时，旋转蒸发除去溶剂，得到白色固体，用乙醚洗三次 ($3 \times 30\text{ml}$)，旋转蒸发抽干燥后，经升华提纯后得产品 7.5g，产率 86%。质谱显示分子离子峰：291。元素分析，按分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{FB}$ 计算值：C: 70.1%，H: 3.8%，N: 4.8%；实验值：C: 70.5%，H: 3.8%，N: 5.2%。

实例 10：DPPBOME 的合成



4.3g (30.0 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 和 7.9g (30.0mmol) DPPH 配体溶于入到 30ml CHCl_3 中，回流搅拌 2 小时，旋转蒸发除去溶剂，得到白色固体，用乙醚洗三次 ($3 \times 30\text{ml}$)，旋转蒸发除去溶剂后，经升华提纯后得产品 6.4g，产率 70%。质谱显示分子离子峰：303。元素分析，按分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{B}$ 计算值：C: 71.3%，H: 4.6%，N: 4.6%；实验值：C: 70.7%，H: 4.5%，N: 4.2%。

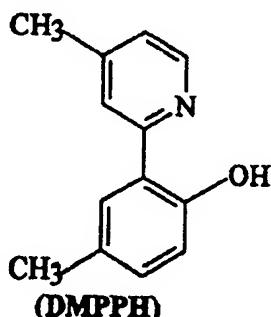
实例 11：DPPBOET 的合成



4.3g (30.0 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 和 7.9g (30.0mmol) DPPH 配体溶于入到 30ml CHCl_3 中，回流搅拌 2 小时，旋转蒸发除去溶剂，得到白色固体，用乙醚洗三次 ($3 \times 30\text{ml}$)，旋转蒸发除去溶剂后，经升华提纯后得产品 7.6g，产率 80%。质谱显示分子离子峰：317。元素分析，按分子式 $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{B}$ 计算值：C: 71.9%，H: 5.0%，N: 4.4%；实验值：C: 71.3%，H: 5.1%，N: 4.1%。

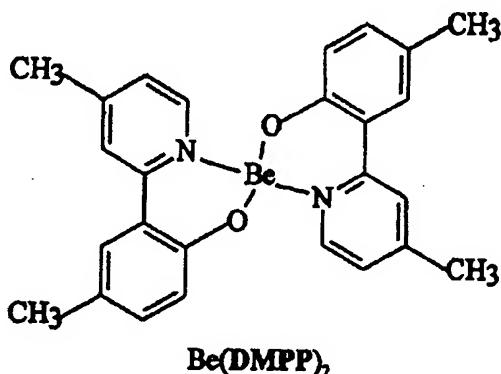
说 明书

实例 12: DMPPH 的合成



在氮气保护下, 用 THF(30ml)作溶剂, 4.0g (20mmol) 4-甲基-2-溴苯甲醛和过量镁条(>20mmol)反应, 即可得4-甲基-2-溴苯甲醛的格氏试剂, 将格氏试剂滴加到3.5g(20 mmol)4-甲基-2-溴吡啶四氢呋喃(50ml)溶液中, 反应混合物在室温下搅拌过夜(12 小时), 加入 15ml, 3M 的 NH_4Cl 水溶液后, 用 15ml 浓盐酸酸化, 然后旋转蒸发除去 THF. 留下的水层用 KOH 中和至中性, 用 CH_2Cl_2 (20ml)萃取三次, 有机层为黄褐色, 用无水 Na_2SO_4 干燥过夜, 旋转蒸发除去 CH_2Cl_2 , 得到黄褐色油状物为 2-(4-甲基-2-苯甲醛)-4-甲基吡啶。将其放在 50ml 浓盐酸中, 并封入耐压玻璃基管中, 在氮气保护下 190°C 加热 3 小时, 然后在混合物中加入 50ml 水, 再用 KOH 溶剂中和至中性, 用 CH_2Cl_2 (3×20ml) 萃取粗产物, 无水 MgSO_4 干燥, 减压下抽去溶剂得到紫红色粘稠溶液, 粘稠溶液用硅胶柱层析提纯, 纯 CHCl_3 为洗脱液, 得到黄色粘稠溶液, 用冷水冷却得到淡黄色固体, 2.8 克, 产率 72%。质谱显示分子离子峰: 199. 元素分析, 按分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$ 计算值: C: 78.4%, H: 6.5%, N: 7.0%; 实验值: C: 78.9%, H: 6.0%, N: 7.5%。

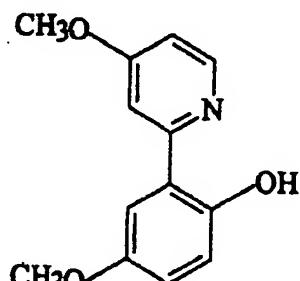
实例 13: $\text{Be}(\text{DMPP})_2$ 的合成



2.6g (14 mmol) $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到 20ml 乙醇中, 5.6g(28 mmol) DMPPH 配体溶于

25ml 己醇中, 将上述两种溶液混合, 加入少量 NaOH, 使反应混合液的 PH 值为 15, 室温搅拌 2 小时, 有淡黄色沉淀生成, 滤出沉淀, 用乙醇洗三次 (3×30ml), 再用乙醚洗三次 (3×20ml), 空气中干燥, 经升华提纯后得产品 3.7g, 产率 65%。质谱显示分子离子峰: 405。元素分析, 按分子式 $C_{24}H_{24}N_2O_2Be$ 计算值: C: 77.0%, H: 5.9%, N: 6.9%; 实验值: C: 76.4%, H: 5.8%, N: 7.2%。

实例 14: MOPPH 的合成

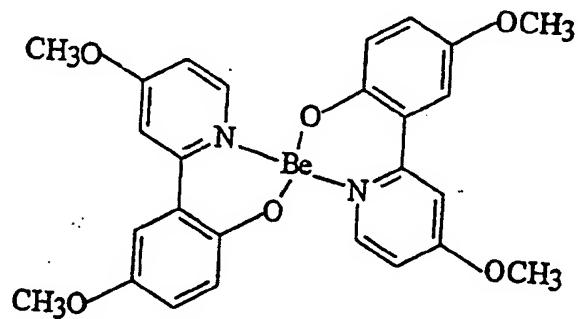


MOPPH

在氮气保护下, 用 THF(30ml)作溶剂, 4.4g (20mmol) 4-甲氧基-2-溴苯甲醛和过量镁条(>20mmol)反应, 即可得 4-甲氧基-2-溴苯甲醛的格氏试剂, 将格氏试剂滴加到 3.8g(20mmol) 4-甲氧基-2-溴吡啶四氢呋喃 (50ml) 溶液中, 反应混合物在室温下搅拌过夜 (12 小时)。加入 15ml, 3M 的 NH_4Cl 水溶液后, 用 15ml 浓盐酸酸化, 然后旋转蒸发除去 THF。留下的水层用 KOH 中和至中性, 用 CH_2Cl_2 (20ml)萃取三次, 有机层为黄褐色, 用无水 Na_2SO_4 干燥过夜, 旋转蒸发除去 CH_2Cl_2 , 得到黄褐色油状物为 2- (4-甲氧基-2-苯甲醛) -4-甲氧基-吡啶。将其放在 50ml 浓盐酸中, 并封入耐压玻璃基管中, 在氮气保护下 190°C 加热 3 小时, 然后在混合物中加入 50ml 水, 再用 KOH 溶剂中和至中性, 用 CH_2Cl_2 (3×20ml) 萃取粗产物, 无水 $MgSO_4$ 干燥, 减压下抽去溶剂得到紫红色粘稠溶液, 粘稠溶液用硅胶柱层析提纯, 纯 $CHCl_3$ 为洗脱液, 得到黄色粘稠溶液, 用冷水冷却得到淡黄色固体, 3.3 克, 产率 75%。质谱显示分子离子峰: 231。元素分析, 按分子式 $C_{13}H_{13}NO_3$ 计算值: C: 67.5%, H: 5.6%, N: 6.1%; 实验值: C: 68.1%, H: 5.3%, N: 5.8%。

实例 15: $Be(MOPP)_2$ 的合成

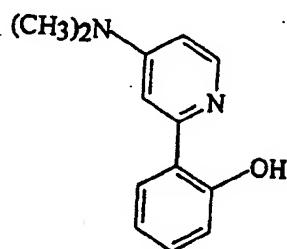
说 明 书



$\text{Be}(\text{MOPP})_2$

2.6g (14 mmol) $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到 20ml 乙醇中, 7.0g(30 mmol) MOPPH 配体溶于 25ml 乙醇中, 将上述两种溶液混合, 加入少量 NaOH, 使反应混合液的 PH 值为 15, 室温搅拌 2 小时, 有淡黄色沉淀生成, 滤出沉淀, 用乙醇洗三次 (3×30ml), 再用乙醚洗三次 (3×20ml), 空气中干燥, 经升华提纯后得产品 4.6g, 产率 70%。质谱显示分子离子峰: 469。元素分析, 按分子式 $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{Be}$ 计算值: C: 66.5%, H: 5.1%, N: 6.0%; 实验值: C: 65.9%, H: 5.5%, N: 5.6%。

实例 16: NPPH 的合成

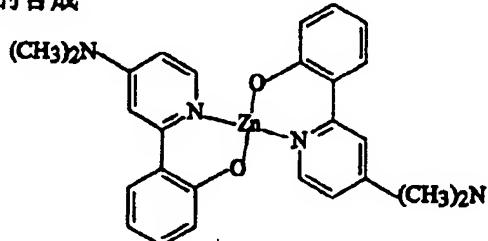


(NPPH)

在氮气保护下, 用 THF(30ml) 作溶剂, 5.8g (25mmol) 4-二甲胺基-2-溴苯甲醛和过量镁条 (>25mmol) 反应, 即可得 4-二甲胺基-2-溴苯甲醛的格氏试剂, 将格氏试剂滴加到 4.0g(25 mmol) 2-溴吡啶四氢呋喃(25ml) 溶液中, 反应混合物在室温下搅拌过夜 (12 小时)。加入 15 ml, 3M 的 NH_4Cl 溶液后, 用 15 ml 浓盐酸酸化, 然后旋转蒸发除去 THF。留下的水层用 KOH 中和至中性, 用 CH_2Cl_2 (3×20ml) 萃取三次, 有机层为黄褐色, 用无水 Na_2SO_4 干燥过夜, 旋转蒸发除去 CH_2Cl_2 , 得到黄褐色油状物为 2-(4-二甲胺基-2-苯甲醛)-吡啶。将其放在 50ml 浓盐酸中, 并封入耐压玻璃管中, 在氮气保护下 190°C 加热 3 小时, 然后在混合物中加入 30ml 水, 再用 KOH 溶剂中和至中性, 用 CH_2Cl_2 (3×20ml) 萃取粗产物, 无水 MgSO_4 干燥, 旋转蒸发除去溶剂得到紫红色粘稠溶液, 粘稠溶液用硅胶柱层析提纯,

纯 CHCl_3 为洗脱液, 得到黄色粘稠溶液, 用冷水冷却得到淡黄色固体, 4.0 克, 产率 75%。质谱显示分子离子峰: 214。元素分析, 按分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ 计算值: C: 72.9%, H: 6.5%, N: 13.1%; 实验值: C: 72.0%, H: 6.3%, N: 12.7%。

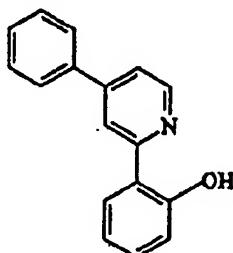
实例 17: $\text{Zn}(\text{NPP})_2$ 的合成



$\text{Zn}(\text{NPP})_2$

1.2g (9.0 mmol) ZnCl_2 加入到 15ml 四氢呋喃中, 3.9g (18 mmol) NPPH 配体溶于 10ml 四氢呋喃中, 将上述两种溶液混合, 室温搅拌 5 小时, 旋转蒸发除去溶剂, 得到淡黄色固体, 用乙醚洗三次 ($3 \times 20\text{ml}$), 空气中干燥, 经升华提纯后得产品 2.7g, 产率 63%。质谱显示分子离子峰: 491。元素分析, 按分子式 $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ 计算值: C: 63.5%, H: 5.3%, N: 11.4%; 实验值: C: 62.9%, H: 5.2%, N: 12.1%。

实例 18: PPPH 的合成



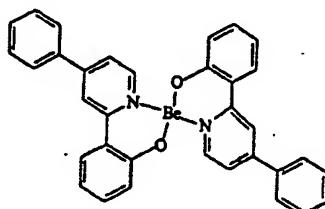
(PPPH)

在氮气保护下, 用 30ml THF 作溶剂, 5.6g (30mmol) 2-溴苯甲醛和过量镁条 ($>30\text{mmol}$) 反应, 即可得 2-溴苯甲醛的格氏试剂, 将格氏试剂滴加到 7.0g(30 mmol) 4-苯基-2-溴吡啶四氢呋喃(30ml)溶液中, 反应混合物在室温下搅拌过夜 (12 小时)。加入 30ml, 3M 的 NH_4Cl 水溶液后, 用 20ml 浓盐酸酸化, 然后旋转蒸发除去 THF。留下的水层用 KOH 中和至中性, 用 CH_2Cl_2 ($3 \times 20\text{ml}$)萃取三次, 有机层为黄褐色, 用无水 Na_2SO_4 干燥过夜, 旋转蒸发除去 CH_2Cl_2 , 得到黄褐色油状物为 2-(2-苯甲醛)-4-苯基-2-吡啶。将其放在 50ml 浓盐酸中, 并封入耐压玻璃管中, 在氮气保护下 190°C 加热 3 小时, 然后在混合物中加入 30ml 水, 再用 KOH 溶剂中和至中性, 用 CH_2Cl_2 ($3 \times 20\text{ml}$) 萃取粗产物,

说 明 书

无水 $MgSO_4$ 干燥, 旋转蒸发除去溶剂得到紫红色粘稠溶液, 粘稠溶液用硅胶柱层析提纯 $CHCl_3$ 为洗脱液, 得到黄色粘稠溶液, 用冷水冷却得到淡黄色固体, 6.1 克, 产率 83%。质谱显示分子离子峰: 247。元素分析, 按分子式 $C_{17}H_{13}NO$ 计算值: C: 82.6%, H: 5.3%, N: 5.7%; 实验值: C: 82.0%, H: 5.0%, N: 6.2%。

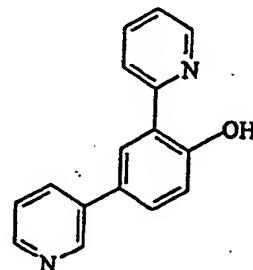
实例 19: $Be(PPP)_2$ 的合成



$Be(PPP)_2$

2.6g (14 mmol) $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ 加入到 20ml 乙醇中, 7.0g (28 mmol) PPH 配体溶于 30ml 乙醇中, 将上述两种溶液混合, 加入少量 NaOH, 使反应混合液的 PH 值为 15, 室温搅拌 2 小时, 有淡黄色沉淀生成, 滤出沉淀, 用乙醇洗三次 (3×20ml), 再用乙醚洗三次 (3×25ml), 空气中干燥, 经升华提纯后得产品 5.2g, 产率 75%。质谱显示分子离子峰: 501。元素分析, 按分子式 $C_{34}H_{24}N_2O_2Be$ 计算值: C: 81.4%, H: 4.8%, N: 5.6%; 实验值: C: 80.2%, H: 5.2%, N: 6.1%。

实例 20: PYPPH 的合成



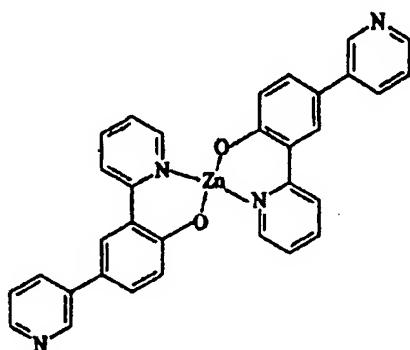
(PYPPH)

在氮气保护下, 用 THF(30ml) 作溶剂, 8.0g (30mmol) 4-吡啶基-2-溴苯甲醚和过量镁条 (>30mmol) 反应, 即可得 4-吡啶基-2-溴苯甲醚的格氏试剂, 将格氏试剂滴加到 4.7g (30mmol) 2-溴吡啶四氢呋喃 (30ml) 溶液中, 反应混合物在室温下搅拌过夜 (12 小时)。加入 20ml 3M 的 NH_4Cl 溶液后, 用 40ml 浓盐酸酸化, 然后旋转蒸发除去 THF。留下的水层用 KOH 中和至中性, 用 CH_2Cl_2 (3×20ml) 萃取三次, 有机层为黄褐色, 用无水 Na_2SO_4 干燥过夜, 旋转蒸发除去 CH_2Cl_2 , 得到黄褐色油状物为 2-(4-吡啶基-2-苯甲醚)-吡啶。将其放在 50ml 浓盐酸中, 并封入耐压玻璃管中, 在氮气保护下 190°C 加热 3 小时, 然后在混合物中加

说 明 书

入 40ml 水, 再用 KOH 溶剂中和至中性, 用 CH_2Cl_2 (3×20ml) 萃取粗产物, 无水 MgSO_4 干燥, 旋转蒸发除去溶剂, 得到紫红色粘稠溶液, 粘稠溶液用硅胶柱层析提纯, 纯 CHCl_3 为洗脱液, 得到黄色粘稠溶液, 用冷水冷却得到淡黄色固体, 5.0 克, 产率 71%。质谱显示分子离子峰: 248。元素分析, 按分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ 计算值: C: 77.4%, H: 4.8%, 11.3%; 实验值: C: 78.0%, H: 5.2%, N: 10.7%。

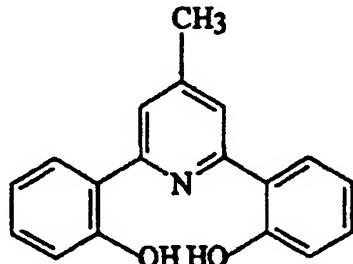
实例 21: $\text{Zn}(\text{PYPP})_2$ 的合成



$\text{Zn}(\text{PYPP})_2$

2g (9.0 mmol) ZnCl_2 加入到 15ml 四氢呋喃中, 4.5g (18 mmol) PYPPH 配体溶于 10ml 四氢呋喃中, 将上述两种溶液混合, 室温搅拌 5 小时, 减压抽干溶剂, 得到淡黄色固体, 用乙醚洗三次(3×30ml), 空气中干燥, 经升华提纯后得产品 3.2g, 产率 63%。质谱显示分子离子峰: 559。元素分析, 按分子式 $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ 计算值: C: 68.7%, H: 3.9%, N: 10.0%; 实验值: C: 68.0%, H: 4.2%, N: 9.5%。

实例 22: DPMPH 的合成

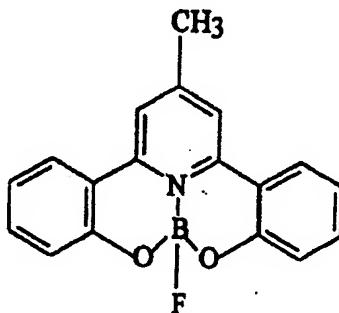


(DPMPH)

在氮气保护下, 用 THF(30ml) 作溶剂, 8.5g (45mmol) 2-溴苯甲醛和过量镁条 (>45mmol) 反应, 即可得 2-溴苯甲醛的格氏试剂, 将格氏试剂滴加到 11.3 g(45mmol) 4-

甲基-2, 6-二溴吡啶四氢呋喃(30ml)溶液中, 反应混合物在室温下搅拌过夜(12小时)。加入20ml, 3M的NH₄Cl溶液后, 用20ml浓盐酸酸化, 然后旋转蒸发除去溶剂中的THF。留下的水层用KOH中和至中性, 用CH₂Cl₂(3×20ml)萃取三次, 有机层为黄褐色, 用无水Na₂SO₄干燥过夜, 旋转蒸发除去CH₂Cl₂, 得到黄褐色油状物。将上述产物置于50ml浓盐酸中, 氮气保护下190°C加热3小时, 然后在混合物中加入30ml水, 再用KOH溶剂中和至中性, 用CH₂Cl₂(3×20ml)萃取粗产物, 无水MgSO₄干燥, 旋转蒸发除去溶剂得到紫红色粘稠溶液, 粘稠溶液用硅胶色谱柱提纯, 纯CHCl₃为洗脱液, 得到黄色粘稠溶液, 用冷水冷却得到淡黄色固体, 8.1克, 产率65%。质谱显示分子离子峰: 277。元素分析, 按分子式C₁₈H₁₁NO₂计算值: C: 78.0%, H: 5.4%, N: 5.1%; 实验值: C: 78.5%, H: 5.3%, N: 5.2%。

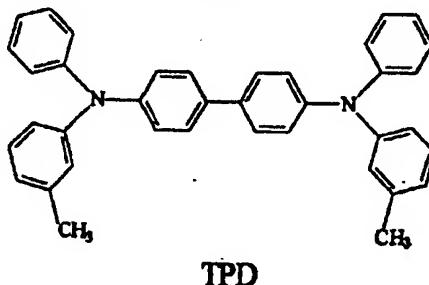
实例 23: DPMPBF 的合成



(DPMPBF)

4.3g(30.0mmol)BF₃·O(C₂H₅)₂和8.3g(30.0mmol)DPMPH配体溶于入到30mlCHCl₃中, 回流搅拌2小时, 减压抽干溶剂, 得到白色固体, 用乙醚洗三次(3×20ml); 减压干燥后, 经升华提纯后得产品7.0g, 产率76%。质谱显示分子离子峰: 305。元素分析, 按分子式C₁₈H₁₃NO₂FB计算值: C: 70.8%, H: 4.3%, N: 4.6%; 实验值: C: 71.3%, H: 4.1%, N: 5.0%。

实例 24: 发光器件[ITO/TPD/BePP₂/Mg:Ag]



在镀有 ITO (氧化铟锡) (正极) 的玻璃基片上先蒸镀一层 TPD 空穴传输层, 厚度为 500 Å, 然后蒸镀一层 BePP₂ 发光层, 厚度为 400 Å, 最后蒸镀上 2000 Å 的 Mg/Ag 合金 (副极), Mg:Ag=10:1(体积比). 在蒸镀过程中保持 5×10^4 厚. 在正向偏压下, 该器件发蓝光 (450 nm), 开启电压为 4 伏, 亮度可达 1000cd/m², 流明效率为 0.3lm/w.

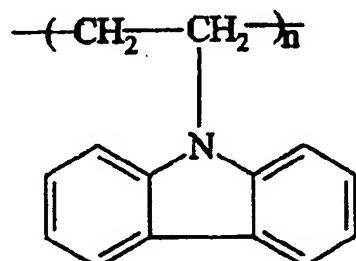
实例 25: 发光器件[ITO/TPD/BePP₂/FLi/Al]

在镀有 ITO (氧化铟锡) (正极) 的玻璃基片上先蒸镀一层 TPD 空穴传输层, 厚度为 500 Å, 然后蒸镀一层 BePP₂ 发光层, 厚度为 400 Å, 再蒸镀一层 10 Å 的 FLi, 最后蒸镀上 2000 Å 的金属 Al (副极). 在蒸镀过程中保持 6×10^4 厚. 在正向偏压下, 该器件发蓝光 (450 nm), 开启电压为 4 伏, 亮度可达 800cd/m², 流明效率为 0.33lm/w.

实例 26: 发光器件[ITO/TPD/DPPBF₂/Al]

在镀有 ITO (氧化铟锡) (正极) 的玻璃基片上先蒸镀一层 TPD 空穴传输层, 厚度为 500 Å, 然后蒸镀一层 DPPBF₂ 发光层, 厚度为 400 Å, 最后蒸镀上 2000 Å 的金属 Al (副极). 在蒸镀过程中保持 6×10^4 厚. 在正向偏压下, 该器件发黄光 (550 nm), 开启电压为 3.5 伏, 亮度可达 100cd/m², 流明效率为 0.05lm/w.

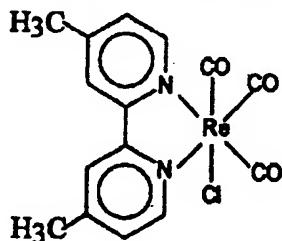
实例 27: 发光器件[ITO/PVK/DPPBF₂/Al]



在镀有 ITO (氧化铟锡) (正极) 的玻璃基片上先旋涂一层 PVK 空穴传输层, 厚度为 1000 Å, 然后蒸镀一层 DPPBF₂ 发光层, 厚度为 400 Å, 最后蒸镀上 2000 Å 的金属 Al (副极). 在蒸镀过程中保持 6×10^4 厚. 在正向偏压下, 该器件发蓝光 (445 nm), 开启电压为 4.0 伏, 亮度可达 200cd/m², 流明效率为 0.1lm/w.

说 潮·光·学·材·料

实例 28：发光器件[ITO/TPD/BePP₂:(mbpy)Re(CO)₃Cl/Al]



(mbpy)Re(CO)₃Cl

在镀有 ITO (氧化铟锡) (正极) 的玻璃基片上先蒸镀一层 TPD 空穴传输层, 厚度为 500Å, 然后共蒸镀上一层 BePP₂(96wt%): (mbpy)Re(CO)₃Cl(4wt%)发光层, 厚度为 400Å, 最后蒸镀上 2000 Å 的金属 Al (副极)。在蒸镀过程中保持 4×10^4 帕, 在正向偏压下, 该器件发黄光 (545 nm), 开启电压为 3.5 伏, 亮度可达 3000cd/m², 流明效率为 1.5lm/w.

实例 29：发光器件[ITO/TPD/BePP₂:PPGaCl₂/Al]

在镀有 ITO (氧化铟锡) (正极) 的玻璃基片上先蒸镀一层 TPD 空穴传输层, 厚度为 500Å, 然后共蒸镀上一层 BePP₂(30wt%): :PPGaCl₂ (70wt%)发光层, 厚度为 400Å, 最后蒸镀上 2000 Å 的金属 Al (副极)。在蒸镀过程中保持 4×10^4 帕, 在正向偏压下, 该器件发黄光 (545 nm), 开启电压为 4.5 伏, 亮度可达 100cd/m².

实例 30：发光器件[ITO/PVK:PPBF₂/Al]

在镀有 ITO (氧化铟锡) (正极) 的玻璃基片上先旋涂上一层 PVK (含有 5% PPBF₂), 其厚度为本 150nm, 然后在蒸镀上一层金属 Al, 厚度为 200nm。在蒸镀过程中保持 4×10^4 帕, 该单层器件的开启电压 3 伏, 亮度可达 500 cd/m².

说 明 33479006

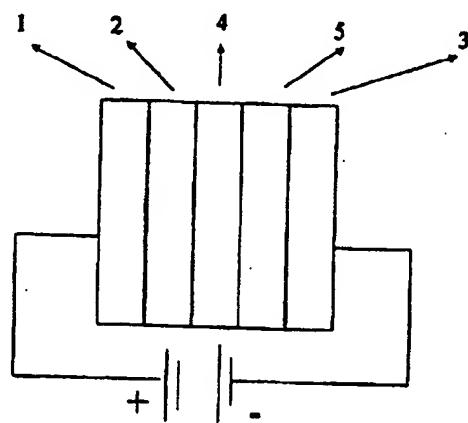


图1

THIS PAGE BLANK (USPTO)